

Rubber additive granulate, a process for its preparation and its use**Patent number:** DE19727848**Publication date:** 1999-01-07**Inventor:** HENSEL MANFRED [DE]**Applicant:** SCHILL & SEILACHER [DE]**Classification:**

- international: C08K9/08; C08L9/00; C08L91/06; C08L21/00;
C08J3/22; B01J2/16; C08L9/00; C08K9/08; C08K3/20;
C08J5/00; B01F17/00; B01F17/34

- european: C08K9/04; C08K9/08; C09C3/08

Application number: DE19971027848 19970626**Priority number(s):** DE19971027848 19970626**Also published as:**

EP0887376 (A1)

US6277901 (B1)

Abstract not available for DE19727848

Abstract of corresponding document: **US6277901**

The invention relates to an additive compositions for rubbers and rubber mixtures which contain at least one solid, powdery substance and at least one dispersant, the at least one additive substance being coated with the at least one dispersant. The compositions are present as granulate and are prepared by means of a multi-stage fluidized-bed process. The invention also relates to the use of the additive compositions in the preparation of rubber and products obtained using them.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 27 848 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 27 848.5
㉔ Anmeldetag: 26. 6. 97
㉕ Offenlegungstag: 7. 1. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 K 9/08
C 08 L 9/00
C 08 L 91/06
C 08 L 21/00
C 08 J 3/22
B 01 J 2/16
// (C08L 9/00,C08K
9:08)C08K 3/20,C08J
5/00,B01F 17/00,
17/34

DE 197 27 848 A 1

㉗ Anmelder:
Schill & Seilacher (GmbH & Co), 22113 Hamburg,
DE

㉘ Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

㉚ Erfinder:
Hensel, Manfred, 21255 Tostedt, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

DE	40 15 054 A1
DE	39 35 815 A1
DE	39 20 411 A1
DE-OS	21 23 214
FR	26 03 273
EP	6 25 543 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Kautschukadditivgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Additivzusammensetzungen für Kautschuke und Kautschukmischungen, die mindestens eine feste, pulverige Substanz und mindestens ein Dispergiermittel enthält, wobei die mindestens eine Additivsubstanz mit dem mindestens einen Dispergiermittel beschichtet ist. Die Zusammensetzungen liegen als Granulat vor und werden mittels eines mehrstufigen Wirbelschichtverfahrens hergestellt. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der Additivzusammensetzungen bei der Herstellung von Kautschuk und unter ihrer Verwendung erhaltene Produkte.

DE 197 27 848 A 1

Die Erfindung betrifft ein Kautschukadditivgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung mittels Wirbelschichttechnologie, seine Verwendung bei der Herstellung von Kautschukmischungen und unter seiner Verwendung erzeugte Kautschukmischungen und -produkte.

Bei der Herstellung von Kautschukmischungen für die Gummiproduktion werden flüssige und feste Substanzen mit dem Kautschuk oder den Kautschuken vermischt. Die Feststoffe sind einerseits Substanzen mit Schmelz- oder Erweichungstemperaturen unterhalb der Verarbeitungstemperatur und andererseits Substanzen, die bei Verarbeitungstemperatur nicht geschmolzen oder erweicht vorliegen. Unter dem Aspekt der Löslichkeit lassen sich die einzumischenden Feststoffe unterteilen in gut kautschuklöslich, nicht-kautschuklöslich und diverse Zwischenformen.

Die Dispersion der Substanzen und insbesondere der Feststoffe ist um so schwieriger, je schlechter löslich sie sind und je höher der Schmelzpunkt bzw. je geringer die Erweichung bei Verarbeitungstemperatur ist.

Die Inkorporation und die Distribution, d. h. die Verteilung der Feststoffe wird maßgeblich von der Form bestimmt, in der sie als Handelsprodukt der kautschukverarbeitenden Industrie angeboten werden: feine Pulver bilden Staubwolken, die zudem noch häufig elektrostatisch aufgeladen sind, so daß es zu Einmischverlusten, ungesunden Staubentwicklungen und Arbeitsplatzverschmutzungen kommt. Oft bilden feine Pulver außerdem bei der Inkorporation Verpressungen, die mit den in der Kautschukmischung auftretenden Kräften nicht wieder aufzubrechen sind, so daß es zu mangelhaften Distributions- und Dispersionsqualitäten kommt.

Grobe Pulver bzw. Substanzgranulate weisen eher geringe Staubanteile auf und sind zumeist besser in den Kautschuk zu inkorporieren. Es muß jedoch gewährleistet sein, daß die in der Mischung auftretenden Kräfte in der Lage sind, die groben Partikel mechanisch ausreichend zu zerkleinern und zu verteilen.

Es ist Stand der Technik, feste Substanzen für die Kautschukherstellung in Silos zu lagern oder zumindest in Tagessilos vorzulegen. Von solchen Silos aus erfolgt eine Austragung durch Schnecken, Transportbänder und/oder pneumatische Förderung zur automatischen Verwiegung und von dort weiter zur Dosierung in das Mischaggregat. Bei der Lagerung wie auch beim Transport vom Hersteller zum kautschukverarbeitenden Betrieb neigen Pulver, insbesondere feine Pulver, in Abhängigkeit von der Stapelhöhe bzw. Schichtdicke zu Verbackungen, wodurch eine automatische Weiterverarbeitung ausgeschlossen wird.

Bei der Lagerung sind Pulver außerdem Umwelteinflüssen wie beispielsweise Feuchtigkeit, Sauerstoff, Kohlendioxid und Stickoxiden ungeschützt ausgesetzt, wodurch es zu Verbackungen oder sogar zu chemischen Umsetzungen kommt. Transportunfähigkeit und/oder eine Minderung der Wirkung des Zuschlagstoffes in der Kautschukmischung sind die Folge.

Beim Transport von Pulvern vom Silo zum Mischaggregat kann es ebenfalls zu Verbackungen, Verkrustungen, Brückenbildung in Rohren, Erhöhung des Staubanteils durch mechanische Zerkleinerung größerer Bestandteile in den Pulvern sowie Abrieb an den Transporteinrichtungen durch abrasive, d. h. abreibende Feststoffe bzw. Feststoffbestandteile kommen.

Bisher im Stand der Technik beschriebene Lösungsansätze der oben aufgezeigten Probleme verfolgen verschiedene Wege, die im folgenden kurz erläutert sind:

1. Die pulvrigen Substanzen werden mit verschiedenen Ölen, meist Mineralöl, und/oder anderen nicht polymeren Zutaten gebunden, gegebenenfalls einer besonderen physikalischen Behandlung unterzogen und dann als nicht staubendes, leicht fließendes Pulver, als Paste oder in Form von mehreren Millimeter großen Stäbchen, Zylindern, Flocken, Schuppen, Pastillen oder Kügelchen in den Handel gebracht. Diese Formen ergeben gegenüber der ursprünglichen feinpulvrigen Form unterschiedliche Vorteile: einige liegen in der Verwiegung und Dosierung, einige im geringeren Staubanteil und in verringerter elektrostatischer Aufladung, andere in schnellerer Einarbeitung und Verteilung, wieder andere im Schutz vor Feuchtigkeit und Kohlendioxid. Selten werden jedoch mehr als zwei der genannten möglichen Vorteile zugleich erreicht, so daß diese Produktformen nur noch in Sonderfällen als technisch ausreichend zu bezeichnen sind.

2. Die kautschukverarbeitende Industrie selbst stellt Vormischungen, sogenannte Batche, her. Dabei wird ein Kautschuk, der auch in den Hauptmischungen eingesetzt wird, mit pulvrigen oder gemäß Punkt 1 gebundenen Chemikalien und gegebenenfalls weiteren in der Kautschukverarbeitung üblichen Bestandteilen wie Ölen und Verarbeitungsadditiven gemischt und dann in den Hauptmischungen eingesetzt. Daraus resultieren jedoch oftmals Probleme bei der Lagerhaltung und der Dosierung, da solche Batche mit üblichen Verfahren keine automatische Dosierung erlauben. Außerdem bleiben die Probleme feinpulvriger bzw. gemäß Punkt 1 behandelter Substanzen bei der Verarbeitung erhalten, nur eben bei der Herstellung der Voranstelle der Hauptmischung.

3. Die Chemikalien werden in eine Matrix aus höhermolekularen vernetzten Materialien wie Faktisse oder mittels Dicarbonsäuren vernetzter epoxydierter Fettsäuretriglyceride, wie es in der DE 39 20 411 beschrieben ist, und ähnliche eingebunden. Dabei ist die Matrix unter den Transportbedingungen fest und möglichst staubfrei. Unter Einarbeitungsbedingungen schmilzt sie oder zerfällt mechanisch. Die verbleibenden Probleme sind hier Stabilität der Transportform, Silolagerung sowie automatischer Transport, Verwiegung und Dosierung. Außerdem ist die Verträglichkeit mit der Kautschukmischung nicht immer gegeben. Die Homogenität der Verteilung bei dieser Produktform wird maßgeblich von der Feinteiligkeit der pulvrigen Chemikalie bei der Einarbeitung in die Matrix bestimmt.

4. Die Chemikalien werden in einer Matrix aus elastomeren Polymerisaten mit thermoplastischen Eigenschaften gebunden und als Partikel in Form von Zylindern oder Würfeln von wenigen Millimetern Durchmesser der kautschukverarbeitenden Industrie angeboten. Die Matrix besteht zumeist aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und/oder Ethylen/Propylen-Co- oder -Terpolymer zusammen mit Öl und Dispergatoren auf Fettsäurebasis, wie es in der DE 21 23 214 beschrieben ist. Die Probleme der Stauberzeugung und der automatischen Dosierbarkeit sind damit gelöst. Jedoch gibt es noch immer Dispersionsprobleme. Diese resultieren entweder daraus, daß die zum Binden verwendeten Polymere nur mit einem Teil der in der kautschukverarbeitenden Industrie eingesetzten Kautschuke

verträglich sind, und/oder daraus, daß die erzeugten Partikel zu hart sind für die Kautschukmischung, in die sie eingearbeitet werden sollen. Außerdem ist aufgrund der Partikelgröße eine längere Einarbeitungszeit erforderlich.

5. Lediglich eine Weiterentwicklung der Methode nach Punkt 3 ist es, die Substanz in einer polymerisierbaren Flüssigkeit zu dispergieren und diese dann, wie es in der EP-A-0 625 543 beschrieben ist, zu polymerisieren, insbesondere wenn, wie es im Patent beschrieben ist, die feste pulvrige Substanz zusammen mit einem sogenannten Esterweichmacher in natürliches oder epoxidiertes natürliches Fettsäuretriglycerid eingemischt, danach mehrbasige Säure in Form von Phosphorsäure zugegeben und die Masse so zu einem etwas plastischen, aber zerkrümelbaren Produkt vernetzt wird. Diese Form ist zwar staubfrei und gegenüber der Methode nach Punkt 4 mit geringerem Energieaufwand und besserer Homogenität, bezogen auf die einzumischende Chemikalienzubereitung, zu erreichen, hat aber die auch bei Punkt 3 genannten Nachteile.

Der vorliegenden Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, Kautschukadditive in einer Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die zur Verwendung in Kautschuk oder Kautschukmischungen geeignet ist. Die Additive sollen leicht in den Kautschuk einarbeitbar sein und hohe Wirksamkeit im Kautschuk oder in der Kautschukmischung zeigen. Die Zusammensetzungen sollen sich ferner durch gute Verteilbarkeit in dem Kautschuk und gute Verträglichkeit mit gebräuchlichen Kautschuken und untereinander auszeichnen. Desweiteren soll die Formulierung der Zusammensetzung Transport- und Lagerstabilität sowie Verarbeitungsfreundlichkeit (keine Staubbildung, schnelle Verarbeitbarkeit) gewährleisten.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung dieser Kautschukadditivzusammensetzung bereitzustellen.

Schließlich ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, unter Verwendung der Additivzusammensetzung zubereitete Kautschukmischungen und -produkte bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Additivzusammensetzung für Kautschuk und Kautschukmischungen, die mindestens eine feste, pulvrige Additivsubstanz und mindestens ein Dispergiermittel enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Additivsubstanz mit dem mindestens einen Dispergiermittel beschichtet ist und die Zusammensetzung als Granulat oder Mikrogranulat vorliegt.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Additivsubstanzen sind aus Kautschuk-Chemikalien und -Zuschlagstoffen ausgewählt. Dabei sind Mastikationschemikalien, Vulkanisationschemikalien, Alterungs- und Ermüdungsschutzchemikalien, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Faktisse, Treibmittel, Haftmittel und sonstige Hilfsmittel, insbesondere Vulkanisationschemikalien wie Vulkanisiermittel, Vulkanisationsbeschleuniger und -verzögerer und Beschleunigeraktivatoren als Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von Interesse.

Insbesondere sind solche Additivsubstanzen für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen, die einen hohen Schmelzpunkt besitzen bzw. dazu neigen, sich beim Einmischen aufzuladen oder eine große spezifische Oberfläche wie beispielsweise hochaktives Zinkoxid besitzen und/oder beim Einmischen in Kautschuke nur in kleinen Mengen eingesetzt werden.

Das als Beschichtungsmaterial eingesetzte Dispergiermittel ist aus wachsartigen Dispergiermitteln, die beispielsweise Fettsäuren, Fettalkohole, Produkte aus der Umsetzung von Fettsäuren mit Alkoholen sowie Fette, insbesondere Wollfett, umfassen, ausgewählt.

Zur Beschichtung der Additivsubstanzen eignen sich Fettsäuren der Kettenlängen C_{12} - C_{30} , Fettalkohole der Kettenlängen C_{12} - C_{30} und durch Veresterung der vorgenannten Säuren und Alkohole hergestellte Esterwaxse, Ester von Fettsäuren der Kettenlängen C_{12} - C_{30} mit Diolen und/oder Polyolen wie z. B. Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und dergleichen, ferner Esterwaxse natürlichen Ursprungs wie z. B. Carnaubawachs, Bienenwachs und Montanwachs.

Desweiteren eignen sich zur Beschichtung der Additivsubstanzen Wollwachs und verwandte Produkte wie z. B. Wollfett-Fettsäuren, Wollfettalkohole sowie deren Destillationsrückstände.

Ferner sind Paraffinwaxse und oxidierte Paraffine (Oxidwaxse), Amide von Fettsäuren der Kettenlängen C_{12} - C_{30} wie z. B. Stearinsäureamid, Erucasäureamid und deren N-Substitutionsprodukte wie beispielsweise Stearinsäureethanolamid als Beschichtungsmaterialien für die erfindungsgemäßen Additivsubstanzen geeignet.

Schließlich stellen auch Emulgatoren wie beispielsweise Fett- oder Oxoalkoholethoxylate, Seifen, Sulfonate sowie Lecithin geeignete Beschichtungsmaterialien dar.

Zur Beschichtung können auch Kombinationen der vorgenannten Substanzen verwendet werden.

Vorzugsweise kommen als Beschichtungsmittel Substanzen bzw. Substanzkombinationen in Betracht, die bei Raumtemperatur eine wachsartige Konsistenz besitzen und bei ca. 40 bis 100°C schmelzen und somit das Einmischen in den Kautschuk erleichtern und die Verteilung der Chemikalien verbessern.

Eine besonders geeignete Additivsubstanz ist somit Zinkoxid und ein besonders geeignetes Dispergiermittel ist Wollfett bzw. eine Kombination aus Wollfett und Fettsäureestern.

Die erfindungsbemäße Zusammensetzung umfaßt, bezogen auf ihre Gesamtmenge, bevorzugt 90 bis 20 Gew.-% Additivsubstanz(en) und 10 bis 80 Gew.-% Dispergiermittel, bevorzugter 90 bis 40 Gew.-% Additivsubstanz(en) und 10 bis 60 Gew.-% Dispergiermittel und am meisten bevorzugt 85 bis 65 Gew.-% Additivsubstanz(en) und etwa 15 bis 35 Gew.-% Dispergiermittel.

Die erfindungsbemäße Zusammensetzung liegt als Granulat oder Mikrogranulat vor, wobei die Granulatpartikel bzw. Mikrogranulatpartikel vorzugsweise eine Größe von 0,1 bis 10 mm und bevorzugter von 2 bis 5 mm aufweisen.

Eine Ausführungsform der Erfindung wird anhand der Fig. 1 erläutert, die ein Schnittbild eines für das erfindungsbemäße Verfahren geeigneten Wirbelschichtreaktors (1) zeigt.

Die Herstellung des erfindungsbemäßen Granulats erfolgt in einem Wirbelschichtreaktor, wie er beispielsweise in Fig. 1 dargestellt ist. In einem ersten Schritt des erfindungsbemäßen Verfahrens wird im Wirbelschichtreaktor in der Wirbelkammer (2) mit der/den pulverförmigen oben genannten Additivsubstanz(en) durch Luftzufuhr (8) mit für die jeweilige

Reaktorgröße geeigneten Strömungsgeschwindigkeiten ein stabiles Wirbelbett (7) erzeugt.

Bevorzugt sind dabei Pulver, die feingepulvert vorliegen und vorzugsweise einen Durchmesser von durchschnittlich weniger als 100 µm aufweisen.

Die zugeführte Luft wird nach dem Durchströmen der Wirbelkammer über einen Filter (6) aus dem Reaktor abgeführt (9), so daß kein Material mit ausgetragen wird.

In einem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann das in diesem Falle flüssige (ggf. zuvor aufgeschmolzene) Beschichtungsmaterial (4) über eine Versprühdüse (5) in das Wirbelbett eingeführt, wodurch die Pulverkörner kontrolliert beschichtet werden.

Eine Zugabe des Dispergiemittels in Pulverform gleichzeitig mit der/den Additivsubstanz(en) ist ebenfalls möglich, wenn das Dispergiemittel durch Zuführen von Heißluft aufgeschmolzen wird.

In einem optionalen dritten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Agglomeration der einzelnen beschichteten Pulverkörner bis zum gewünschten Agglomeratdurchmesser.

Schließlich wird das fertige Produkt, d. h. das erfindungsgemäße Granulat, im letzten Schritt des Verfahrens aus dem Reaktorraum ausgetragen.

Das mittels des erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Granulat ist staubfrei und somit verarbeitungsfreundlich. Die Granulat-Partikel sind stabil und zeigen keine Frakturen oder Verbackungen während des Transports, während der Lagerung in Säcken oder Silos oder während der automatischen Verwiegung oder Dosierung.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung nach ihrer oben beschriebenen Herstellung in Kautschuken oder Kautschukmischungen, insbesondere für die Gummierstellung.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial ist in dem Kautschukmaterial, in das das Granulat eingearbeitet werden soll, gut löslich und zeigt einen dispergierenden Effekt. Überdies ist es mit allen in der Kautschukverarbeitenden Industrie gebräuchlichen Kautschuken verträglich. Es hat daher keinerlei schädliche Wirkung auf den Mischprozeß, die Mischung, den Formgebungs- und Vulkanisierungsprozeß und auf das Kautschukendprodukt.

Der Einfluß ist deutlich positiv: Da das Beschichtungsmaterial selbst als Dispergieradditiv und in vielen Kautschuken auch als Fließadditiv wirkt, wird die Dispersion in der gesamten Kautschukmischung verbessert. Dies trägt auch zu einer Erleichterung des späteren Formgebungsprozesses bei.

Neben der guten Verträglichkeit des Beschichtungsmaterials zu den Kautschuken ist dies auch eine Folge des erfindungsgemäßen Aufbaus der Granulate. Als beispielsweise Agglomerate feinsten Partikel werden die Granulate bei der Einarbeitung in Kautschukmischungen gleich nach ihrer Inkorporierung und Benetzung durch das Kautschukmaterial selbst durch so geringe Scherkräfte, wie sie beispielsweise in weichen Mischungen auf einem Mischwalzwerk vorherrschen, zu den deutlich kleineren aber immer noch Beschichtung tragenden Primärpartikeln durch Aufschmelzen des Dispergators abgebaut und optimal in der Mischung verteilt (Dispersion). Aufgrund der Löslichkeit der Beschichtung zieht die Beschichtung nach und nach in das Kautschukmaterial ein und läßt das feine Pulverkörnchen mit ungestörter Aktivität optimal verteilt zurück.

Die im Vergleich zu polymergebundenen Chemikalien geringere Größe der Granulatpartikel ist ein Grund, weshalb die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen deutlich schneller erfolgen kann. Da diese Granulate im Vergleich zu polymergebundenen Chemikalien auch keine Elastizität zeigen, gibt es auf der Mischwalze zudem keine Materialverluste durch wegspringende Granulatpartikel.

Die schnellere und leichtere Einarbeitung trägt dazu bei, daß der Energieverbrauch bei der Herstellung von Kautschukmischungen und -produkten unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Additive gegenüber der Methode der polymergebundenen Chemikalien bedeutend geringer ist.

Die Dispersionsgüte ist wegen des oben geschilderten Einarbeitungsmechanismus optimal und auch bei schwierigen Kautschukmischungen und schwierig zu dispergierenden Chemikalien besser als bei allen anderen Chemikalienzubereitungen.

Somit sind auch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen hergestellte Kautschuke, Kautschukmischungen oder Kautschukprodukte Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Da das Beschichtungsmittel mit allen in der Kautschukverarbeitenden Industrie verwendeten Kautschuken verträglich ist, gibt es auch keine Probleme mit Polymerphasen oder mit unverträglich umhüllten Chemikalien, ein Effekt der ebenfalls zu den vorteilhaften Eigenschaften der unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhaltenen Kautschuke beiträgt.

Die Erfindung ist im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Es sind in den Rezepturen jeweils die Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung genannt.

Beispiel

Im folgenden ist ein Zinkoxid-Granulat und seine Herstellung sowie der technische Vorteil seiner Einarbeitung in eine Kautschukmischung gegenüber unbehandeltem Zinkoxid-Pulver beschrieben.

Zinkoxid ist eine Kautschukchemikalie, die bei der Verarbeitung nicht schmilzt und in Kautschuk nicht löslich ist. Zudem stellt die optimale Dispersion des Zinkoxids die Basis für eine optimal homogene Vernetzung der Kautschuke mittels Schwefel und verschiedenen Beschleunigern dar. Zinkoxid ist eine der am schwersten zu dispergierenden Kautschukchemikalien. Eine unzureichende Dispersion ist im Wertenniveau der physikalischen Daten des Vulkanisats, wie sie in Tabelle 3 aufgeführt sind, zu erkennen.

Das eingesetzte Zinkoxid wies eine besonders große Oberfläche auf: "SILOX ACTIF" der Firma Silox S.A., Belgien, mit einer Oberfläche, gemessen nach BET, von 42 m²/g. Normalerweise für Kautschukmischungen verwendete Zinkoxid-Typen weisen Oberflächen von 2 bis 4 m²/g auf. Es ist Stand der Technik, solche sogenannten "aktiven" Zinkoxid-Typen in unbehandelter Form in Kautschukmischungen für die Gummierstellung einzusetzen, um die Gesamtmenge an Zinkoxid deutlich zu reduzieren. Allerdings ist die Einarbeitung und die homogene Dispersion solcher Zinkoxide äußerst schwierig. Gerade hieran lassen sich die Vorteile der Erfindung demonstrieren.

Das Zinkoxid war laut Analysenzertifikat zu 95,5% rein, hatte einen Trockenverlust bei 105°C von 0,71%, einen Siebrückstand (44 µm-Sieb) von 0,08%, ein Schüttgewicht von 800 g/l und einen wasserlöslichen Anteil von 0,8%.

Dieses Pulver wurde erfindungsgemäß in einem Wirbelschichtreaktor, wie er beispielsweise in Fig. 1 dargestellt ist, beschichtet. Dabei waren bei (Gesamt-)Einsatzmengen an Zinkoxid und Beschichtungsmaterial von 1250 bis 2500 g und Luftströme von 50 bis 70 m³ pro Stunde nötig. Es wurde ein 66%iger Substanzgehalt, d. h. ZnO-Gehalt, eingestellt. Als Beschichtungsmaterial wurde eine Wollfett/Fettsäureester-Mischung verwendet.

Das Granulat wurde in eine praxisnahe Naturkautschuk-Polybutadien-Verschnittmischung (SMR 10, Buna CB 10) eingearbeitet. Dabei wurden verschiedene Mengen an Zinkoxid-Granulat unter der Bezeichnung erfindungsgemäße Zinkoxidpräparation eingesetzt, um die Wirksamkeit des Zinkoxids, die auf einer optimalen Dispersion basiert, zu zeigen. Die drei gewählten Mengen an Zinkoxidpräparation entsprechen 3, 2 und 1 Massenanteilen Zinkoxid zusammen mit mit 1,8, 1,2 und 0,6 Massenteilen der Wollfett/Ester-Mischung pro 100 Teile Kautschuk (abgekürzt: phr). Ferner wurden als chemisches Abbaumittel für Naturkautschuk eine aromatische Disulfid/Fettsäureester-Mischung (STRUKTOL A 82), als fester verstärkender Füllstoff Ruß (STATEX N-550), als Alterungsschutzmittel Isopropyl-Phenyl-p-phenylendiamin (IPPD) und polymerisiertes Trimethyl-Dihydrochinolin (TMQ), das Ozonschutzwachs Protector G 32 (mikrokristallines Paraffinwachs), Stearinsäure, eine Schwefelzubereitung (STRUKTOL SU 109) und als Vulkanisationsbeschleuniger N-tert.butyl-2-benzothiazolsulfenamid (TBBS) und Diphenylguanidin (DPG) eingesetzt.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der hergestellten Mischungen.

Tabelle 1

Komponente	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
Naturkautschuk SMR 10	80	80	80	80
Polybutadienkautschuk Buna CB 10 * ⁽¹⁾	20	20	20	20
STRUKTOL A 82* ⁽²⁾	0,6	0,6	0,6	0,6
Ruß STATEX N-550* ⁽³⁾	42	42	42	42
Alterungsschutzmittel IPPD	3	3	3	3
Alterungsschutzmittel TMQ	2	2	2	2
Ozonschutzwachs Protector G 32* ⁽⁴⁾	3,5	3,5	3,5	3,5
Stearinsäure	2	2	2	2
Zinkoxid SILOX Actif* ⁽⁵⁾	3	0	0	0
erfindungsgemäße Zinkoxidpräparation	0	4,8	3,2	1,6
Schwefelpräparation STRUKTOL SU 109* ⁽²⁾	1,9	1,9	1,9	1,9
Vulkanisationsbeschleuniger TBBS	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulkanisationsbeschleuniger DPG	0,3	0,3	0,3	0,3
* Handelsproduktbezeichnungen				
⁽¹⁾ Hersteller / Lieferant	Bayer AG, Leverkusen			
⁽²⁾				
⁽³⁾ Schill + Seilacher, Hamburg				
⁽⁴⁾ Columbian Carbon, Hannover				
⁽⁵⁾ Fuller				
⁽⁵⁾ Silox S.A., Belgien				

In der folgenden Tabelle 2 sind die das Vernetzungsverhalten charakterisierenden relevanten physikalischen Daten aufgeführt, die einen Rückschluß auf die Distribution bzw. Dispersion der Additivsubstanzen zulassen.

Die Mischungen ergaben bei gleicher Mischungviskosität von $ML(1+4)_{100} = 48$ gemäß DIN 53523 folgende in Tabelle 2 aufgeführte Unterschiede in der Vernetzungscharakteristik gemäß DIN 53529, gemessen mit dem Rheometer MDR der Firma Alpha Technology bei 150°C.

Tabelle 2

Eigenschaft	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
Drehmoment ML [dNm]	1,86	1,9	1,9	1,96
Drehmoment MH [dNm]	17,08	17,18	17,14	16,47
Zeit nach 10 % Drehmomentanstieg [min]	2,1	2,32	2,33	1,96
Zeit nach 90 % Drehmomentanstieg [min]	5,02	5,29	5,13	4,13

Den MH-Werten von Tabelle 2 entnimmt man, daß Mischung 2 im Vergleich zu Mischung 1 bei gleichem Gehalt an Zinkoxid mit höherer Vernetzungsausbeute reagiert, und eine Absenkung der effektiven Zinkoxidsmenge auf 2 phr in Mischung 3 bereits eine ähnliche Vernetzungsausbeute wie in Mischung 1 erzielt. Dies ergibt sich beispielsweise aus den MH-Meßwerten. (Die Mengenangaben für die erfindungsgemäße Zinkoxidpräparation in Tabelle 1 umfassen wie oben dargelegt bei Mischung 2 die Komponenten 3,0 ZnO und 1,8 Dispergierrmittel, bei Mischung 3 die Komponenten 2,0 ZnO und 1,2 Dispergierrmittel, und bei Mischung 4 die Komponenten 1,0 ZnO und 0,6 Dispergierrmittel.).

Auch die Shore-Härte gemäß DIN 53 505 und der Druckverformungsrest gemäß DIN 53 517 zeigen, wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, daß die Vernetzungsdichte der Mischung 2 deutlich höher als die der Mischung 1 ist. Dies wiederum zeigt, daß auch die Verteilung der zugegebenen Additivsubstanzen bei der erfindungsgemäßen Mischung 1 deutlich besser als bei der Vergleichsmischung 2 gewesen ist. Eine Absenkung der effektiven Zinkoxidsmenge auf 2 phr in Mischung 3 ergibt ähnliche Werte wie für Mischung 1. Eine Absenkung der effektiven Zinkoxidsmenge auf 1 phr in Mischung 4 führt jedoch zu einer geringeren Vernetzungsdichte.

Tabelle 3

Eigenschaft	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
Shore-Härte A	100	102	100	98
in % relativ zu Mischung 1				
Druckverformungsrest [%]	16	15,5	16	20
24 Stunden, 70 °C, 25 % Kompression				

Die Einarbeitungszeit der erfindungsgemäßen Zinkoxidpräparationen, optisch ermittelt beim Einmischen auf dem Mischwalzwerk, war im Vergleich zu unpräpariertem Zinkoxid deutlich geringer. Zwischen den Mischungen 2 bis 4 waren keine Unterschiede zu erkennen, wie die Werte in Tabelle 4 zeigen:

Tabelle 4

Eigenschaft	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
Einmischzeit, optisch ermittelt	100	51	45	44
in % relativ zu Mischung 1				

Die erfindungsgemäße Präparation des Zinkoxids führt somit zu einer bedeutsamen Reduzierung der Einmischzeit und, wie an der Vernetzungscharakteristik zu erkennen ist, zu einer feinteiligeren Dispersion und homogeneren Verteilung der zugesetzten Additivsubstanz.

Patentansprüche

1. Additivzusammensetzung für Kautschuk und Kautschukmischungen, die mindestens eine feste, pulverige Additivsubstanz(en) (a) und mindestens ein Dispergierrmittel (b) enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mindestens eine Additivsubstanz mit dem mindestens einen Dispergierrmittel beschichtet ist und die Zusammensetzung als Granulat oder Mikrogranulat vorliegt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additivsubstanz(en) (a) ausgewählt ist aus Kautschuk-Chemikalien und -Zuschlagstoffen, insbesondere Mastikationschemikalien, Vulkanisationschemikalien, Alterungs- und Ermüdungsschutzchemikalien, Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Faktissen, Treibmitteln, Haftmitteln und sonstigen Hilfsmitteln.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vulkanisationschemikalien Vulkanisierungsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger und -verzögerer und Beschleunigeraktivatoren umfassen.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergierrmittel ein wachsartiges Dispergierrmittel ist.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wachsartige Dispergierrmittel aus Fettsäuren, Fettalkoholen, Produkten aus der Umsetzung von Fettsäuren mit Alkoholen sowie

Fetten, insbesondere Wollfett ausgewählt ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel bei Raumtemperatur eine wachsartige Konsistenz besitzt und bei Temperaturen von 40 bis 100°C schmilzt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additivsubstanz (a) Zinkoxid ist und das Dispergiermittel (b) Wollfett und Fettsäureester enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulatpartikel eine Größe von 0.1 bis 10 mm, insbesondere von 2 bis 5 mm aufweisen.

9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten enthält:

a) 90 bis 20 Gew.-% Additivsubstanz(en) und

b) 10 bis 80 Gew.-% Dispergiermittel.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten enthält:

a) 90 bis 40 Gew.-% Additivsubstanz(en) und

b) 10 bis 60 Gew.-% Dispergiermittel.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten enthält:

a) 85 bis 65 Gew.-%, insbesondere etwa 66 Gew.-% Additivsubstanz(en) und

b) 15 bis 35 Gew.-%, insbesondere etwa 34 Gew.-% Dispergiermittel.

12. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Additivsubstanz(en) mit dem/den Dispergiermittel(n) mittels eines Wirbelschichtverfahrens beschichtet wird/werden, wobei in einem ersten Schritt mit einer oder mehreren pulverigen Additivsubstanzen in einem Wirbelschichtreaktor ein Wirbelbett erzeugt wird und in einem zweiten Schritt ein oder mehrere Dispergiermittel als Beschichtungsmaterial zu dem Wirbelbett gegeben werden, wodurch die Pulverkörner beschichtet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in einem dritten Schritt eine Agglomeration der beschichteten Pulverkörner bis zu einem gewünschten Agglomeratdurchmesser erfolgt.

14. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere für die Gummiherstellung.

15. Kautschuk, Kautschukmischung oder Kautschukprodukt, der/die/das unter Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt worden ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

